



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05039392 A**(43) Date of publication of application: **19.02.93**

(51) Int. Cl.

C08L 23/08
B32B 27/28
C01B 33/26
C08K 3/34
C08L 29/04

(21) Application number: **03262997**(22) Date of filing: **13.09.91**(30) Priority: **21.09.90 JP 02253706**(71) Applicant: **KURARAY CO LTD**(72) Inventor: **TOKOO MAKIO**
HIROFUJI SATOSHI**(54) RESIN COMPOSITION, ITS PRODUCTION, AND LAMINATE****(57) Abstract:**

PURPOSE: To provide a resin composition excellent in transparency and improved in gas barrier properties.

CONSTITUTION: The objective resin composition consists of an ethylene/vinyl alcohol copolymer (EVOH)

having an ethylene content of 20-60mol% and a water-swelling phyllosilicate and in which the basal plane spacing of the phyllosilicate dispersed in the EVOH satisfies the relation: $(x-y) \leq 2$, wherein (x) is the basal plane spacing (angstrom) of the phyllosilicate uniformly dispersed in the EVOH, and (y) is that of the dry powder of the phyllosilicate.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-39392

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

(51)IntCl ³	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/08	L D M	7107-4 J		
B 3 2 B 27/28	1 0 2	6122-4 F		
C 0 1 B 33/26		6750-4 G		
C 0 8 K 3/34				
C 0 8 L 29/04				

審査請求 未請求 請求項の数4(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平3-262997	(71)出願人	000001085 株式会社クラレ
(22)出願日	平成3年(1991)9月13日		岡山県倉敷市酒津1821番地
(31)優先権主張番号	特願平2-253706	(72)発明者	床尾 万壽雄
(32)優先日	平2(1990)9月21日		岡山県倉敷市酒津1821番地 株式会社クラレ内
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者	廣藤 惲
			岡山県倉敷市酒津1821番地 株式会社クラレ内

(54)【発明の名称】 樹脂組成物、その製法および積層体

(57)【要約】

【構成】 エチレン含量20～60モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)および水膨潤性フィロケイ酸塩からなり、かつEVOH中に分散した水膨潤性フィロケイ酸塩の底面間隔が下記(I)式を満足する樹脂組成物。

$$(x-y) \geq 2 \quad (I)$$

ここで、xはEVOH中に均一に分散した水膨潤性フィロケイ酸塩の底面間隔(オングストローム)、yは水膨潤性フィロケイ酸塩の乾燥粉末の底面間隔(オングストローム)である。

【効果】 本発明の樹脂組成物からなる成形体、とくに積層体は透明性に優れ、かつガスバリアー性が高い。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン含量20～60モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)および水膨潤性フィロケイ酸塩からなり、かつEVOH中に分散した水膨潤性フィロケイ酸塩の底面間隔が下記(1)式を満足する樹脂組成物。

$$(x-y) \geq 2 \quad (1)$$

ここでxはEVOH中に均一に分散した水膨潤性フィロケイ酸塩の底面間隔(オングストローム)、yは水膨潤性フィロケイ酸塩の乾燥粉末の底面間隔(オングストローム)である。

【請求項2】 EVOHおよび水膨潤性フィロケイ酸塩を水の存在下にて混合した後、乾燥することを特徴とする樹脂組成物の製法。

【請求項3】 EVOH、水膨潤性フィロケイ酸塩および水を必須成分として含有する水性組成物。

【請求項4】 請求項1記載の樹脂組成物からなる層を少なくとも1層有する積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、食品等の包装用フィルムや容器等に使用される透明性およびガスバリアー性が高く加工性に優れた樹脂組成物、その製法、およびこの組成物を少なくとも1層含む積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、食品や医薬等の包装体においては、その包装容器として金属缶、ガラスビン、各種プラスチック容器などが使用されているが、近年、軽量化、形態の自由度、耐衝撃性、あるいはコストの面からプラスチック容器が各種の包装用容器として使用されている。中でも、エチレン-ビニルアルコール共重合体(以下EVOHと記す)は、他の樹脂と比較して、ガスバリアー性、耐油性、保水性の極めて優れた溶融成形可能な熱可塑性樹脂であり、種々の包装分野の包装用フィルム、特に食品包装用フィルム、シート、容器等の成形体に好適に用いられてきた。

【0003】 ところで、このようなEVOHは外部の湿度や温度という環境変化により成形体のヤング率や耐衝撃性等の物性が大きく変化したり、特にガスバリアー性の吸湿による変化が大きく、高湿度の環境下でガスバリアー性が低下するという欠点を有している。

【0004】 これらの欠点を改善することは、実用上極めて重要である。該欠点を補うために、例えばポリエチレン、ポリプロピレンなどの低吸湿性の樹脂をEVOHフィルム、シートにラミネートして吸湿性を低下させること(特開昭60-173038、同60-28861、同62-207338)あるいは、EVOHフィルム、シート表面をアセタール化して耐水性を向上させること(特開昭55-21911、同53-65378)あるいは、EVOHに小板状型の水非膨潤性雲母を

2

非水系または配合しガスバリアー性を向上させること(米国特許第4818782号(特開昭64-43554))が提案されている。

【0005】 さらにまたEVOHに乾燥剤(ペントナイト)を溶融混練して、レトルト殺菌処理後のガスバリアー性の劣化を防止すること(米国特許第4425410号)が提案されている。さらにまたEVOHに無機フィラー(水非膨潤性のタルクなど)を配合して曲げ弾性率と熱変形温度を向上させること(特開昭61-242841)が提案されている。

【0006】 さらにまた米国特許第4999229(特開平1-253442)にはEVOHとポリアミド等とのブレンド層と疎水性熱可塑性樹脂層とからなる多層構造体において、ケイ酸カルシウムなどの充填剤を前記ブレンド層に配合することについて記載されているが、水の共存下でこれらを配合することについて記載されていない。さらにまた米国特許第4960639(特開平1-308627)にもEVOHとマイカなどのブレンド層と他の熱可塑性樹脂とマイカなどのブレンド層とからなる多層構造体において、ケイ酸カルシウムなどの充填剤を前記ブレンド層に配合することについて記載されているが、水の共存下でこれらを配合することについて記載されていない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、前記したラミネート化の方法ではラミネート加工操作を行う必要がある上に、得られたラミネート成形体も徐々に吸湿し、その結果、EVOHのガスバリアー性が低下し、本質的な解決にはならない。また、近年増大しているレトルト用途ではラミネート成形体においても、EVOHの吸水によるガスバリアー性の低下が問題になっている。また、アセタール化の手段はEVOHをフィルム、シートに成形後改めてアセタール化の処理工程が必要であり、経済的に不利であるため実用化されるに至っていない。また、雲母を配合したEVOHでは、雲母の配合量を多くしなければガスバリアー性は期待できないまた不透明な外観の組成物となる。

【0008】 したがって、本発明の目的は、従来のEVOHが持つ良好な透明性を極度に低下させることなく、しかも高湿度の環境においてもガスバリアー性が優れた樹脂組成物を得ることにある。本発明の他の目的は、前記樹脂組成物は他の熱可塑性樹脂層との積層が容易であるため、食品包装用等の材料として極めて有用な積層体を得ることにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明の上記課題は、エチレン含量20～60モル%のエチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)および水膨潤性フィロケイ酸塩からなり、かつEVOH中に分散した水膨潤性フィロケイ酸塩の底面間隔が下記(1)式を満足する樹脂組成

50

物を提供することによって達成される。

$$(x-y) \geq 2 \quad (I)$$

ここで、 x はEVOH中に均一に分散した水膨潤性フィロケイ酸塩の底面間隔(オングストローム)、 y は水膨潤性フィロケイ酸塩の乾燥粉末の底面間隔(オングストローム)である。

【0010】以下、本発明を具体的に説明する。本発明中に使用されるEVOHは、代表的にはエチレン-酢酸ビニル共重合体をけん化することによって得られるもので、そのエチレン含量は20~60モル%であることが重要であり、好ましくは25~55モル%である。エチレン含量が20モル%より小さいと、耐水性、耐湿性が低下するとともに、高湿度下のガスバリア性が損なわれ、耐ストレスクラッキング性が低下し、また良好な溶融加工特性の保持も困難になる。一方、60モル%より大きいと、耐水性、耐湿性は改善されるものの、本来の優れたガスバリア性が悪くなる。いずれにしても包装用の材料としては不適切になる。酢酸ビニル成分のけん化度は95モル%以上であることが好ましく、さらに好ましくは98モル%である。けん化度が95モル%未満では熱安定性が悪くなり、溶融加工時にゲルが発生しやすいたがが生じ、またガスバリア性、耐油性も低下し、EVOH本来の特性を保持し得なくなり、本発明の効果を享受し難くなる。

【0011】本発明において、EVOHとして、エチレン含量20~60モル%、酢酸ビニル成分のけん化度95モル%以上で、かつビニルシラン含量0.001~0.5モル%のケイ素含有EVOHも、本発明の目的に対して使用できる。ビニルシランはケイ素を含有するオレフィン性不飽和モノマーを使用することによって導入され、該モノマーとしては特開昭61-290046号等に関示されているような、従来公知のモノマーが使用できる。たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリセトキシシラン、ビニルトリプロピオニロキシシランが挙げられる。ビニルシラン含有量はそれぞれの目的に応じて選定されるが、0.001~0.5モル%、特に0.001~0.1モル%の範囲が好適である。

【0012】また、EVOHのメルトインデックス(温度190℃、荷重2160gの条件下で測定した値;以下MIと記す)は、特に制限はないが、0.1~50g/10分である。さらに、本発明というEVOHは、本発明の目的が阻害されない限り、少量の共重合モノマーで変性されていてもよく、変性用モノマーとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸、フタル酸、イタコン酸、高級脂肪酸ビニルエステル、アルキルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、N-ノルマルブトキシメチルアクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミ

ド類あるいはその4級化物、N-ビニルミダゾールあるいはその4級化物を例示することができる。

【0013】次に、本発明中に使用されるEVOHに分散された水膨潤性フィロケイ酸塩について説明する。水膨潤性フィロケイ酸塩の代表的構造は、 $[Si-O]$ 四面体のシート状構造と $[Al-O]$ または $[Mg-O]$ の四面体のシート状結晶構造との層状の重なりを1つの単位(以下フレックと記す)として構成される層状フィロケイ酸塩である。そして、水膨潤性フィロケイ酸塩の1単位であるフレックのサイズは、およそ平均粒径1 μ m以下、フレック間の間隔(底面間隔 y)がおよそ20オングストローム以下を有するものである。本発明という水膨潤性フィロケイ酸塩の水膨潤性とはフレック間に水を配位、吸収・膨潤し、場合によってはフレックあるいはその一部が分散しコロイドを生成する性質を言い、本発明においてはこの水膨潤性の性質を利用して少なくともフィロケイ酸塩のフレック間が部分的に分離、分散して得られる微粒子の形で実質的にEVOH中に存在することが極めて重要である。

【0014】すなわち、本発明の樹脂組成物においては、EVOH中に分散した水膨潤性フィロケイ酸塩の底面間隔が下記(I)式を満足することが重要である。

$$(x-y) \geq 2 \quad (I)$$

ここで、 x はEVOH中に分散した水膨潤性フィロケイ酸塩の底面間隔(オングストローム)、 y は水膨潤性フィロケイ酸塩の乾燥粉末の底面間隔(オングストローム)である。なお、 x 、 y はX線回折による底面間隔の測定によって得られる値である。

【0015】さらに本発明の樹脂組成物においては、水膨潤性フィロケイ酸塩がEVOH中に均一に分散していることが、より効果的である。ここで、均一に分散したフィロケイ酸塩とは、フィロケイ酸塩を含有するEVOH組成物の溶融製膜から得たフィルムの表面および断面の光学顕微鏡観察(倍率10倍)においてフィロケイ酸塩の凝集物あるいは局所的な塊状物が皆無または存在するとしても極小量と観察される状態を言う。

【0016】水膨潤性フィロケイ酸塩としてはスメクタイトやバミキュライトなどの粘土鉱物、さらには合成マイカであり、前者のスメクタイトの具体例としてモンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、ステブナイトなどが例示される。これらは天然のものであっても、合成されたものであってもよい。これらの中でもスメクタイト、とくにその中でもモンモリロナイトが好ましい。また、EVOHに均一にフィロケイ酸塩を分散、含有させるためには、フィロケイ酸塩が水系ゾルのコロイド状態であることが好ましい。また、これらのフィロケイ酸塩は単独で用いられても、2種類以上が混用されてもよい。

【0017】フィロケイ酸塩の含有量はEVOHに対して0.05~30重量%であり、好適には0.1~15

5

重量%、さらには好適には1~10重量%である。フィロケイ酸塩の含有量が0.05重量%より小さいとガスバリアー性の改良効果が低いため好ましくない。一方、30重量%を越えると溶融粘度の上昇、透明性の低下が著しくなるため好ましくない。

【0018】次にフィロケイ酸塩をEVOHに上記(1)式を満足するように分散させる方法、さらには均一に分散させる方法について述べる。前述したようにフィロケイ酸塩のフレーク間が少なくとも部分的には分散、分離して得られる微粒子の形で実質的にEVOH中に存在することが重要であり、また光学顕微鏡観察(倍率10倍)においてフィロケイ酸塩の凝集物あるいは局所的な塊状物が皆無と観察される状態でEVOHに分散していることが好適である。

【0019】上記の分散状態を得る方法としては、EVOHおよび水膨潤性フィロケイ酸塩を水の存在下に混合した後、乾燥する方法が代表例としてはあげられる。より具体的には水を分散媒とするコロイド状のフィロケイ酸塩分散液にメチルアルコール、n-プロピルアルコールあるいは、イソプロピルアルコールなどのアルコールおよび必要に応じて水、さらにEVOHを添加・加熱攪拌し、EVOHを溶解後、得られた溶液を冷却固化後、粉碎、乾燥しペレット化する方法があげられる。また、EVOHの溶媒である前記のアルコール-水混合溶媒などにEVOHを加熱溶解し、このEVOH溶液にフィロケイ酸塩を添加・攪拌し、次いで冷却固化後、粉碎、乾燥し、ペレット化する方法をとってもよい。あるいは、該EVOH溶液と、水あるいは前記のアルコール-水混合溶媒などを、分散媒としてゾルを形成しているコロイド状のフィロケイ酸塩分散液とを混合・攪拌し、次いで冷却固化後、粉碎、乾燥し、ペレット化する方法をとってもよい。さらにまた前記の方法でフィロケイ酸塩を高濃度で含むEVOH溶液などの水性組成物を作成し、これとEVOHとを溶解混練する方法をとってもよい。また溶融混練機(パンチ式溶融混練機など)を使用し、EVOHの熔点以上で溶融している中にフィロケイ酸塩の水系ゾルを滴下させ混練を行う方法をとってもよい。EVOHとフィロケイ酸塩を混合した後の乾燥条件としては、強制乾燥、自然乾燥いずれでもよいが、溶媒(水または水-アルコール)の残存量ができるだけ少量となるような条件を設定することが好ましい。

【0020】一方、EVOH(粉末状物またはペレット状物)とフィロケイ酸塩の原料である乾燥粘土鉱物とをEVOHの熔点以上で水の存在下で溶融混練する方法では、EVOH中に該粘土鉱物の塊状物が観察され本発明の目的とする組成物は得られない。

【0021】本発明の樹脂組成物には、本発明の目的が阻害されない範囲において、他の熱可塑性樹脂、充填剤、乾燥剤、帯電防止剤などを配合することは自由である。とくに乾燥剤を配合することが好ましい場合があ

6

り、ここで乾燥剤としては、水和物形成性の塩類、すなわち結晶水として水分を吸収する塩類、とりわけリン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三リチウム、ピロリン酸ナトリウム等のリン酸塩、その無水物、そのほかの水和物形成性の塩類(たとえばホウ酸ナトリウム、硫酸ナトリウムなどの塩類、その無水物)そのほかの吸湿性化合物(たとえば塩化ナトリウム、硝酸ナトリウム、砂糖、シリカゲル)、高吸水性樹脂などがあげられる。

【0022】本発明の樹脂組成物は、単層のフィルム、積層体の少なくとも一層、なんぞく中間層、溶着コーティング用などとして使用される。フィルム成形においては、通常の方法で未延伸フィルムまたは延伸フィルムに成形され、その製造条件については特に制限はない。また、積層体の少なくとも一層、なんぞく中間層に用いる際には、本発明の樹脂組成物層と積層する層に用いられる樹脂としては、特に制限はなく、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、オレフィンを主体とする共重合体、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、6ナイロン、66ナイロンなどのポリアミド等、ポリ塩化ビニリデン等、またはこれらの混合物などの熱可塑性樹脂、とくに耐湿性熱可塑性樹脂が挙げられる。これらのうち特に好適に用いられるのは、ポリエチレン、ポリプロピレンの単独またはこれらの混合物である。

【0023】本発明の樹脂組成物は、これらの熱可塑性樹脂との積層が容易であり、さらにこれらの熱可塑性樹脂を積層することにより、本発明の樹脂組成物層が保護強化され、高湿度下のガスバリアー性の劣化を防ぐとともに、優れた機械強度も付与される。

【0024】また、これらの樹脂と本発明の樹脂組成物との層間接着力が十分でない場合は、接着性樹脂層を設けることが好ましい。接着性樹脂としては、実用段階でデラミネーションを起こさないものであればよく、特に限定はされないが、不飽和カルボン酸またはその無水物をオレフィン系重合体(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、オレフィンを主体とする共重合体)に化学的に(例えば付加反応、グラフト反応)結合させて得られる、カルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体が挙げられる。具体的には無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体から選ばれた1種または2種の混合物が好適なものとして挙げられる。またこれらの接着性樹脂にはEVOHを本発明の効果が損なわれない範囲で混合することも可能である。

【0025】本発明の樹脂組成物層を少なくとも1層有する積層体を得る方法は、特に限定はされないが、共押

50

出法、溶融コーティング法、押出ラミネーション法、ドライラミネーション法等が挙げられる。本発明の樹脂組成物は、単層または積層体として、フィルム、シート、チューブ、カップ、ボトル等に成形できる。成形法としては熱成形、射出成形、ブロー成形、延伸ブロー成形などの通常の方法が使用できる。このようにして得られた成形品は、一般食品包装用、レトルト食品包装用、医薬品包装用容器として好適である。

【0026】また本発明においては、上記したEVOH、フィロケイ酸塩および水を必須成分として含有する水性組成物を混注法によりフィルムとすることもできる。また飲水性組成物を基材（フィルム、シート、容器（カップ、ボトル）など）にコーティングし、次いで乾燥することによって積層体とすることもできる。

【0027】ここで水性組成物としては溶液、分散液があげられ、溶液を得る場合にはEVOHの溶媒、たとえば水-アルコール混合溶媒を使用するのが好ましい。

【0028】なお本発明の樹脂組成物より得られる単層フィルムのヘイズ度（JIS-K6714）は25%以下、さらには20%以下、さらには15%以下である。

【0029】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら限定を受けるものではない。実施例中の数字は重量部を意味する。なお、実施例中の測定項目は下記の方法で行った。

(1) メルトインデックス MI
ASTM D1238 65Tに準じて、190℃、2160g荷重の条件下で測定した。

(2) 酸素透過率 OTR
Modern Control社製のOX-TRAN 10/50Aを使用し、20℃で、85%RHおよび100%RHの条件下でOTRを測定した。

(3) 分散性
フィロケイ酸塩を含有するEVOH組成物の溶融製膜から得たフィルムの表面および断面の光学顕微鏡観察（倍率10倍）においてフィロケイ酸塩の凝集物あるいは局所的な塊状物の有無を観察した。

(4) 透明性
日本精密光學社製ヘイズメーターを使用し、JIS-K6714に準じてフィルムのヘイズ率を測定した。

(5) モンモリロナイト含有量
モンモリロナイト含有EVOHペレットの焼成残渣により求めた。

(6) 底面間隔
理学電機（株）製X線回折装置により測定した。フィロケイ酸塩を含有するEVOH組成物の溶融製膜から得たフィルムおよびフィロケイ酸塩粉末（50℃で48hr空気中で処理した乾燥品）を使用した。それぞれの底面間隔を測定し、両者の差（ $x-y$ ）を求めた。ここで x はEVOH中に均一に分散した水膨潤性フィロケイ酸塩

の底面間隔（オングストローム）、 y は水膨潤性フィロケイ酸塩の乾燥粉末の底面間隔（オングストローム）である。

【0030】実施例1

攪拌機付き容器にモンモリロナイト（クニミネ工業（株）製、クニビアード）1部を濃度5重量%の水分散液になるように水を添加後、攪拌し、モンモリロナイトのコロイドを調整した。これにエチレン含量32モル%、酢酸ビニル成分のけん化度99.5モル%、MIが4.4g/10分のEVOH99部およびEVOH濃度が10重量%、メチルアルコール濃度が65重量%になるようにメチルアルコールおよび水を添加後、加熱攪拌してEVOHを溶解し、モンモリロナイトとEVOHの混合溶液を作成した。続いて該混合溶液の入った容器を氷水で冷却し溶液を固化後、固形物をミキサーで粉碎し、50℃で予備乾燥後105℃で12時間乾燥した。次にこの乾燥物を押出機により、温度240℃でペレット化し、EVOHとモンモリロナイトからなるペレットを得た。続いてこのペレットを使用し、ダイ温度230℃、シリンダー温度230℃の条件下で、Tダイを連結した押出機により、単層のフィルムを得た。一方、該ペレットを中間層とする3種5層の積層シートを、分岐したメルトチャンネルを有する内外層用押出機、中間層用押出機および分岐したメルトチャンネルを有する接層層用押出機組合せとTダイを用いて得た。成形に使用した樹脂は中間層が前記ブレンドペレット、内外層はポリプロピレン（三菱油化、ノーブレンP220）、接層層は無水マレイン酸で縮成されたポリプロピレン（三井石油化学、アドマーQF500）である。成形温度は中間層用押出機230℃、内外層用押出機240℃、接層層用押出機230℃、Tダイ240℃である。積層シートの厚さ構成は外層/接層層/中間層/接層層/内層として、50/10/50/10/50（単位： μ ）であった。単層フィルムについてはモンモリロナイトの分散性、透明性および底面間隔の測定を行い、積層シートについてはOTRの測定を行った。結果を表1に示す。

【0031】実施例2

実施例1におけるモンモリロナイトおよびEVOHの使用量として、モンモリロナイトを2部、EVOHを98部とした以外は実施例1と同様にして、単層フィルムおよび積層シートを作成し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0032】実施例3

実施例1におけるモンモリロナイトおよびEVOHの使用量として、モンモリロナイトを4部、EVOHを96部とした以外は実施例1と同様にして、単層フィルムおよび積層シートを作成し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0033】比較例1

実施例1のEVOHのみをそのまま使用して、実施例1

と同様にして、単層フィルムおよび積層シートを作成し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0034】比較例2

実施例1と同様のEVOH98部とモンモリロナイト2部とをヘンシルミキサーにてよく混合した後、ノズル温度230℃、シリンダー温度230℃の条件で、押出機によりペレットした。このペレットを使用して、実施例1と同様にして、単層フィルムおよび積層シートを作成し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0035】比較例3

実施例1と同様のEVOH98部とタルク2部とをヘンシルミキサーにてよく混合した後、ノズル温度230℃、シリンダー温度230℃の条件で、押出機によりペレット化した。このペレットを使用して、実施例1と同様にして、単層フィルムおよび積層シートを作成し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0036】比較例4

実施例1と同様のEVOH98部と天然マイカ（水非膨潤性マイカ）2部とをヘンシルミキサーにてよく混合した後、ノズル温度230℃、シリンダー温度230℃の条件で、押出機によりペレット化した。このペレットを使用して、実施例1と同様にして、単層フィルムおよび積層シートを作成し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0037】比較例5

エチレン含量64モル%、酢酸ビニルのけん化度が99.3モル%、MIが25g/10分のEVOHを使用し、またメタノールの代りにn-プロパノールを使用

し、かつn-プロピルアルコール濃度を80重量%となるように調整した以外は、実施例2と同様にして、単層フィルムおよび積層シートを作成し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0038】比較例6

エチレン含量18モル%、酢酸ビニル成分のけん化度が99.4モル%のEVOHを使用し、メチルアルコール濃度を45重量%となるように調整した以外は、実施例2と同様にして、単層フィルムおよび積層シートを作成し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0039】比較例7

比較例2においてモンモリロナイトの代りにベントナイトを使用した以外は比較例2と同様の方法で単層フィルムおよび積層シートを作成し、同様の測定を行った。結果を表1に示す。

【0040】実施例4

実施例1で作成したモンモリロナイトとEVOHの混合液（水-メタノール含有）を、ポリウレタン樹脂を塗布してアンカー層を設けたポリプロピレンフィルム表面に、グラビアコーティング法によりラミネートし、乾燥して、積層フィルムを得た。得られたコーティング層のガスバリアー性、分散性および透明性を表1に示す。なお底面間隔の測定については、アンカーコート層なしで同様にしてラミネートフィルムを作成後、コーティング層を剥離して測定用とした。結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

	E 水分量 (%)	V 水分量 (%)	O 水分量 (%)	H 水分量 (%)	無 機 物 種	含 有 量 (重量%)	O T R (cc·20μ/m ² ·day·atm) 85% RH 100% RH	*1 透過率 (%)	底面間隔 の差(x-y) (μm)	底 面 間隔 (y)
実施例1	32	99.5	4.4	4.4	モノリット	1.1	1.3	19	5.1	10
実施例2	32	99.5	4.4	4.4	"	2.3	1.1	16	6.5	2.5
実施例3	32	99.5	4.4	4.4	"	4.1	0.8	13	9.3	2.2
実施例4	32	99.5	4.4	4.4	"	1.1	1.3	20	4.5	12
比較例1	32	99.5	4.4	4.4	—	—	1.7	25	1.7	—
比較例2	32	99.5	4.4	4.4	モノリット	2.2	1.5	24	28	0
比較例3	32	99.5	4.4	4.4	タフ	2.1	1.7	24	33	—
比較例4	32	99.5	4.4	4.4	ヤイ	2.3	1.6	24	38	—
比較例5	64	99.3	25.0	25.0	モノリット	2.2	15	49	8.1	0
比較例6	18	99.4	1.2 ^{*2}	1.2 ^{*2}	"	2.1	0.3	62	6.0	0
比較例7	32	99.5	4.4	4.4	モノリット	2.2	1.7	24	34	—

*1 O: 凝集物あるいは局所的な塊状物が全くない。

△: 肉眼で凝集物あるいは局所的な塊状物が少し認められる。

×: 肉眼で凝集物あるいは局所的な塊状物がフィルム全面に認められる。

*2 210°C、2160gで測定。

【0042】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物からなる成形体、と

くに積層体は透明性に優れ、かつガスバリアー性が高く、食品包装材料として好適である。